

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**PRIORITY DOCUMENT**  
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
 COMPLIANCE WITH  
 RULE 17.1(a) OR (b)



10 / 518592

21 DEC 2004

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
 einer Patentanmeldung**

REC'D:	26 AUG 2003
WIPO	PCT

**Aktenzeichen:** 102 30 801.2

**Anmeldetag:** 08. Juli 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Vulkanisierung von Kautschuk oder  
 Latex durch Applikation einer Mischung aus Schwefel  
 und Komplexbildner

**IPC:** C 08 C, C 08 K

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 03. Juli 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
 Im Auftrag

Jerofsky

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Vulkanisierung von Kautschuk oder Latex durch  
5 Zusatz einer Mischung M, enthaltend eine Komponente a) aus
  - a1) 20 bis 96 Gew.-% Schwefel,
  - a2) 4 bis 80 Gew.-% eines Komplexbildners

10 und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe b)

zu Kautschuk oder Latex und anschließender Durchführung der  
Vulkanisierung, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere  
15 Teilchengröße der Primärteilchen der Komponente a) im Bereich  
von 0,05 bis 20 µm liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der  
Komplexbildner a2) eine polymere Komplexbildnerverbindung  
20 enthält.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeich-  
net, daß der polymere Komplexbildner a2) ein Ligninsulfonat,  
ein β-Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensat oder eine  
25 Mischung aus Ligninsulfonat und β-Naphthalinsulfonsäure-For-  
maldehydkondensat ist.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeich-  
net, daß der polymere Komplexbildner a2) ein Alkalimetall-  
30 und/oder Erdalkalimetallligninsulfonat ist.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeich-  
net, daß die Mischung M rieselfähig ist, mit einer mittleren  
Teilchengröße von 50 µm bis 4 mm.  
35
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeich-  
net, daß die Mischung M eine flüssige Dispersion ist.
7. Verwendung einer Mischung M - wie in den Ansprüchen 1 bis 6  
40 definiert - als Mittel zur Vulkanisierung von Kautschuk oder  
Latex.
8. Vulkanisierter Kautschuk oder Latex erhältlich durch das Ver-  
fahren gemäß Anspruch 1 bis 6.

45

1079/2001 Sd/Bei 08.07.2002

*[Handwritten signature]*

Verfahren zur Vulkanisierung von Kautschuk oder Latex durch Applikation einer Mischung aus Schwefel und Komplexbildner

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Vulkanisierung von Kautschuk oder Latex durch Zusatz einer Mischung M, enthaltend eine Komponente a) aus a1) 20 bis 96 Gew.-% Schwefel, a2) 4 bis 80 Gew.-% eines Komplexbildners und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe b); sowie die Verwendung einer Mischung M zur Vulkanisierung von Kautschuk oder Latex sowie vulkanisierter Kautschuk oder Latex erhältlich durch das erfindungsgemäße Verfahren.

15 Die Vulkanisierung von Kautschuk oder Latex mit elementarem Schwefel ist bekannt (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 13, Verlag Chemie Weinheim, New York 1977, Seiten 639 bis 640 und Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Band 9, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin 20 1957, Seite 352.).

Bei der Vulkanisierung von Kautschuk wird üblicherweise feinkörniger, auch mit Dispergatoren (z.B. Öle) behandelter Schwefel an sich oder Schwefelpaste eingesetzt, wobei jeweils die Primärteilchengröße bei ca. 45 µm liegt.

Bei der Vulkanisierung von Latex wird üblicherweise eine schwefelhaltige Dispersion verwendet, welche durch Vermahlen von Schwefel mit einem Dispergiermittel (z.B. β-Naphthalinsulfonsäure-30 Formaldehydkondensat) erhalten werden kann, wobei man eine Primärteilchengröße von ca. 45 µm erzielt.

Des Weiteren kann für die Latexvulkanisierung mit Schwefel noch Kolloidschwefel verwendet werden, welcher eine Primärteilchengröße von ca. 10 µm hat.

Das an sich bekannte Vulkanisierverfahren des Kautschuks oder Latex läuft üblicherweise so ab, daß zuerst der Schwefel oder die schwefelhaltige Mischung durch Mahlen in die geeignete Teilchengröße übergeführt wird, dann, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Zusatzstoffen, wie Vulkanisationsbeschleuniger etc. (siehe Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 13, Verlag Chemie Weinheim, New York 1977, Seiten 639 ff) dem zu vulkanisierenden Kautschuk oder Latex zugesetzt wird und dann die Vulkanisierbedingungen, die ebenfalls bekannt sind, eingestellt werden, so daß die Vulkanisierung stattfindet.

Bei all diesen Verfahren ist eine gleichmäßige Verteilung des Schwefels Voraussetzung für ein gutes Eigenschaftsbild des vulkanisierten Gummis.

- 5 Ein Nachteil der bekannten Schwefel-Zerkleinerungsverfahren des Standes der Technik ist jedoch, daß staubender Schwefel gehabt werden muß, oder daß Schwefelstaub als Bearbeitungsprodukt anfällt. Dies ist ein, vor allem unter dem Gesichtspunkt des Explosionsschutzes, kritischer Aspekt des Vulkanisierverfahrens.
- 10 Desweiteren können feinstpartikuläre Schwefelstäube in die Lunge eindringen und möglicherweise gesundheitliche Schäden verursachen, so daß es auch auch unter dem Gesichtspunkt des Gesundheitsschutzes wünschenswert ist nichtstaubenden Schwefel bereitzustellen.
- 15 Eine Möglichkeit zur Vermeidung des Schwefelstaubproblems beim Anwender ist die Verwendung von sogenanntem "polymergebundenen" Schwefel. Dieser hat jedoch den Nachteil, daß er nicht frei-fließend ist und sich dadurch schlecht in den Vulkanisierungsanlagen
- 20 fördern läßt; weiterhin läßt sich „polymergebundener“ Schwefel zur Vulkanisierung nur in Kautschukmischungen einsetzen, nicht in Latex, da er sich wegen seines polymeren Characters nicht in der wässrigen Latexmischung löst oder dispergiert.
- 25 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde ein Vulkanisierverfahren für Kautschuk oder Latex zu entwickeln, in welchem der Vulkanisierschwefel so vorliegt, daß er homogen im Kautschuk oder Latex verteilt wird, wobei dieser Schwefel jedoch praktisch nicht staubt und somit, vor allem unter dem Gesichtspunkt des Explosionsschutzes, unkritisch zu handhaben ist.
- 30 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Vulkanisierung von Kautschuk oder Latex durch Zusatz einer Mischung M, enthaltend eine Komponente a) aus
- 35 a1) 20 bis 96 Gew.-% Schwefel,
- a2) 4 bis 80 Gew.-% eines Komplexbildners
- 40 und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe b) zu Kautschuk oder Latex und anschließender Durchführung der Vulkanisierung, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße der Komponente a) im Bereich von 0,05 bis 20  $\mu\text{m}$  liegt; die Verwendung einer Mischung M - wie in den Ansprüchen 1 bis 6 definiert - als
- 45 Mittel zur Vulkanisierung von Kautschuk oder Latex; sowie vulka-

nisiert Kautschuk oder Latex erhältlich durch das Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 6 gefunden.

Die Natur des in der erfindungsgemäßen Mischung enthaltenen 5 Schwefels ist nicht kritisch. Es kann jeglicher elementare Schwefel verwendet werden, der lang bekannt ist, ausgiebig beschrieben wurde und als kommerzielles Produkt gehandelt wird. Gut geeignet ist beispielweise der aus Erdgasreinigungsanlagen erhältliche Schwefel.

10

Die Menge des Schwefels a1) in der erfindungsgemäßen Komponente a) liegt im Bereich von 20 bis 96 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 95 Gew.-% und insbesondere 75 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a).

15

Als Komplexbildner a2) kommen nicht-polymere Komplexbildnerverbindungen, vorzugsweise jedoch polymere Komplexbildnerverbindungen in Frage. Der Komplexbildner a2) kann sowohl die reinen Komplexbildnerverbindungen als auch jegliche Mischungen der reinen 20 Komplexbildnerverbindungen enthalten, wobei das Mischungsverhältnis nicht kritisch ist.

Als nicht-polymere Komplexbildnerverbindungen kommen in Frage EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure), NTA (Nitrilotriessigsäure), 25 EDDHA (Ethylendiamindi(ortho-hydroxyphenyl)essigsäure), DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäure), HEDTA (Hydroxyethylendiamintriessigsäure), vorzugsweise Ethylendiamintetraessigsäure und/oder Diethylentriaminpentaessigsäure.

30 Als polymere Komplexbildnerverbindungen kommen in Frage Polyacrylsäure und ihre Salze, insbesondere Na-Salze, Polymethacrylsäure und ihre Salze, insbesondere Na-Salze; Polymaleinsäure, hergestellt z.B. durch Verseifung von Polymaleinsäureanhydrid, insbesondere Na-Salze; Polyvinylpyrrolidon, Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure, insbesondere Na-Salze, Copolymeren aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat; Graft-copolymeren aus Vinylpyrrolidon und C<sub>20</sub> α-Olefin; Copolymeren aus Vinylpyrrolidon und Acrylsäure; Copolymeren aus Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethylacrylat; Copolymeren aus Methylvinylether und Maleinsäure-anhydrid(derivaten); Copolymeren aus Styrol und Maleinsäure-anhydrid; Polyasparaginsäure und ihre Salze; Poly-p-vinylbenzolsulfonsäure und ihre Salze; Copolymeren aus Ethylen und/oder Propylen und/oder Isobuten und (Meth)Acrylsäure; modifizierte Stärken; modifizierte Cellulosen, z.B. Carboxymethylcellulose; 40 Alginate; Ligninderivate wie Ligninsulfonate; Chitosane; modifi- 45

zierte Polysaccharide; Phenolsulfonsäure Formaldehydkondensate; Naphthalinsulfonsäure Formaldehydkondensate.

Vorzugsweise werden als polymere Komplexbildnerverbindungen a2) 5 verwendet Ligninsulfonate; Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensate, Polyacrylsäure und ihre Salze, insbesondere Na-Salze; Polymethacrylsäure und ihre Salze, insbesondere Na-Salze; Polymaleinsäure oder deren Salze, hergestellt z.B. durch Verseifung von Polymaleinsäureanhydrid, insbesondere Na-Salze; Copolymeren 10 aus Acrylsäure und Maleinsäure, insbesondere Na-Salze; Polyacrylate; Polyaspartate und andere Polyaminosäuren. Insbesondere werden als polymere Komplexbildnerverbindungen verwendet Ligninsulfonate und/oder  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensate.

15 Ligninsulfonate sind bekannt und werden beispielsweise in Römpf Chemilexikon, 9. Auflage, Band 3, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1990, Seite 2511 definiert. Gut geeignete Ligninsulfonate sind die Alkali- und/oder Erdalkalisalze und/oder Ammoniumsalze, beispielsweise die Ammonium-, Natrium-, Kalium-, Calcium- 20 oder Magnesiumsalze der Ligninsulfosäure. Bevorzugt werden die Natrium-, Kalium- oder Calciumsalze verwendet, ganz besonders bevorzugt die Natrium- und/oder Calciumsalze.

Selbstverständlich umfaßt der Begriff Ligninsulfonate auch Misch- 25 salze verschiedener Ionen, wie Kalium-/Natriumligninsulfonat, Kalium-/Calciumligninsulfonat oder ähnliche, insbesondere Natrium-/Calciumligninsulfonat.

Naphthalinsulfosäure-Formaldehydkondensate sind ebenfalls be- 30 kannt und beispielsweise als Tamol®-Produkte der BASF Aktiengesellschaft im Handel.

Die Menge des Kationenkomplexbildners a2) in der erfindungs- gemäßen Komponente a) liegt im Bereich von 4 bis 80 Gew.-%, 35 vorzugsweise 5 bis 30Gew.-% und insbesondere 15 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a).

Wird eine Mischung aus Ligninsulfonat und Naphthalinsulfosäure-Formaldehydkondensat als Komponente a2) verwendet, so liegt der 40 Anteil des Ligninsulfonats in dieser Mischung üblicherweise im Bereich von 10 bis 90 Gew.-% und der Anteil des Naphthalinsulfosäure-Formaldehydkondensat in dieser Mischung komplementär im Bereich von 90 bis 10 Gew.-%.

Besonders gut geeignete erfindungsgemäße Komponenten a) sind solche aus 75 bis 85 Gew.-% Schwefel und 15 bis 25 Gew.-% Ligninsulfonat.

- 5 Beispiele für erfindungsgemäße Komponenten a) sind: 95 Gew.-% Schwefel + 5 Gew.-% Natriumligninsulfonat; 90 Gew.-% Schwefel + 10 Gew.-% Natriumligninsulfonat; 80 Gew.-% Schwefel + 20 Gew.-% Natriumligninsulfonat; 75 Gew.-% Schwefel + 25 Gew.-% Natriumligninsulfonat; 95 Gew.-% Schwefel + 5 Gew.-% Kaliumligninsulfonat; 90 Gew.-% Schwefel + 10 Gew.-% Kaliumligninsulfonat; 80 Gew.-% Schwefel + 20 Gew.-% Kaliumligninsulfonat; 95 Gew.-% Schwefel + 5 Gew.-% Calciumligninsulfonat; 90 Gew.-% Schwefel + 10 Gew.-% Calciumligninsulfonat; 80 Gew.-% Schwefel + 20 Gew.-% Calciumligninsulfonat; 75 Gew.-% Schwefel + 25 Gew.-% Naphthalinsulfosäure-Formaldehydkondensat; 80 Gew.-% Schwefel + 20 Gew.-% Naphthalinsulfosäure-Formaldehydkondensat; 90 Gew.-% Schwefel + 10 Gew.-% Naphthalinsulfosäure-Formaldehydkondensat; 95 Gew.-% Schwefel + 5 Gew.-% Naphthalinsulfosäure-Formaldehydkondensat.
- 10 20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mischung M, bzw. der Komponente a) kann durch Mischen, Zerkleinern, Trocken, beispielsweise Sprühtrocknen, erfolgen. Die Komponente a) wird bevorzugt mittels Sprühtrocknen erhalten.
- 25 In der Regel, vorzugsweise jedoch nach dem Sprühtrocknen, liegt die erfindungsgemäße Mischung M bzw. die Komponente a) rieselfähig in mikro-granulären Partikeln mit einer mittleren Teilchengröße - bestimmt mit der Siebanalysenmethode nach CIPAC MT 170 (CIPAC Handbook F - Page 420 - Dry Sieve Analysis of Waterdispersible Granules) im Bereich von 50 µm bis 4 mm, vorzugsweise im Bereich von 100 µm bis 2 mm vor, deren Primärteilchen einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 15 µm, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 8 µm haben (bestimmt mit der Methode ISO 35 13320-1: 1999 (Particle Size Analysis - Laser Diffraction Methods)).

Die erfindungsgemäße Mischung M kann außer der Komponente a) weitere Zusatzstoffe b) enthalten.

- 40 Als weitere Zusatzstoffe b) der Mischung M kommen die für die Schwefelvulkanisierung üblichen in Frage, zum Beispiel Vulkanisationsbeschleuniger oder -verzögerer, Alterungs- und Ermüdungsschutzmittel, Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher etc; Näheres findet man in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auf-

lage, Band 13, Verlag Chemie Weinheim, New York 1977, Seiten 639 ff.).

Die erfindungsgemäße Mischung M kann in den üblichen Anwendungsformen für Schwefel-Vulkanisiermischungen eingesetzt werden (vgl. das eingangs Gesagte). Üblicherweise wird die erfindungsgemäße Mischung M pur als rieselfähiges, freifließendes, antistatisches, wasserdispergierbares Mikrogranulat, in wässriger Dispersion oder auch als Paste eingesetzt, je nachdem ob fester Kautschuk oder flüssiger Latex vulkanisiert werden soll.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Mischung M ist, daß sie, obwohl sie sehr kleine Primärteilchen enthält, bei der Zubereitung der Vulkanisiermischung oder bei deren Einsatz nicht staubt und sich trotzdem homogen im zu vulkanisierenden Kautschuk oder Latex verteilt und vulkanisierten Gummi mit guten Eigenschaften liefert.

Ein besonderer Vorzug der erfindungsgemäßen Mischung M ist, daß sie sich beispielsweise in Wasser sehr gut dispergieren (suspendieren) läßt, das heißt, daß sich die erfindungsgemäße Mischung in überschaubaren Zeiträumen nicht in der wässrigen Dispersion (Suspension) absetzt und/oder, beispielsweise auf der Oberfläche separiert ("ausrahmt"). Ein gutes Maß für diese Dispergierbarkeit (Suspendierbarkeit) ist die sogenannte Schwebefähigkeit nach CIPAC MT 168 (CIPAC Handbook F - Page 427 - Determination of Suspension Stability of Waterdispersible Granules). Üblicherweise liegt die Schwebefähigkeit der wässrigen Dispersionen (Suspensionen) welche die erfindungsgemäße Mischung M enthalten bei 50 bis 100%, vorzugsweise bei 70 bis 100%.

30

#### Beispiele

Es wurde Naturkautschuk mit der erfindungsgemäßen Schwefelmischung und weiteren Additiven gemischt und dann vulkanisiert. Der vulkanisierte Kautschuk wurde dann untersucht. Bei der Herstellung dieser Schwefel-/Kautschukmischung wurde beobachtet, daß die freifließende, staubfreie erfindungsgemäße Schwefelmischung sich wesentlich schneller in die Kautschukmischung einarbeiten läßt als konventionelle Schwefelagenzien.

40

Die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate dieser erfindungsgemäßen Mischung weisen gute Werte auf (siehe Tabelle).

Die geringe Staubeigenschaft der erfindungsgemäßen Schwefelmischung wurde mit der Dust-View Methode der Firma Pallas, Karlsruhe gemessen; es ergaben sich für die erfindungsgemäße Mischung

Werte von ca. 7, im Vergleich lieferte ein handelsüblicher Kolloidschwefel im selben Test einen Wert von 97.

Tabelle H 294

5	<u>Prüfmischung:</u>		[phr] <sup>1)</sup>
	NR CV 40 (Natural Rubber)		100
	Stearinsäure		1
10	Alterungsschutzmittel IPPD		0,75
	Alterungsschutzmittel SDPA		1
	Ruß N 330		50
	Zinkoxid		8
15	Schwefel, gemahlen		-
	gecoateter Mahlschwefel (95 %)		-
	unlöslicher Schwefel (80 %)		-
	Polymergebundener Schwefel (80 %)		-
20	Erfindungsgemäße Schwefelmischung (95 Gew.-% Schwefel + 5 Gew.-% β-Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd- kondensat)		3,4
	CBS (Vulkanisationsbeschleuniger)		0,65
25	<u>Prüfungen:</u>		
	Mooney 100°	ML1 '+4'	62,9
	t5 100°C	min.	> 60
30	Rheometer 150°C	t90 min.	8,2
	Vulkanisation: 15 Minuten 150°C; Heißluftalterung: 72 Stunden 100°C		
35	Shore A	ungealtert	71
		gealtert	77
	Zugfestigkeit		
	ungealtert	Fmax N/mm <sup>2</sup>	20,97
40	gealtert	Fmax N/mm <sup>2</sup>	9,02
	Bruchdehnung		
	ungealtert	%	415,9
	gealtert	%	152,8

45 1) parts per hundred rubber

Verfahren zur Vulkanisierung von Kautschuk oder Latex durch Applikation einer Mischung aus Schwefel und Komplexbildner

5 Zusammenfassung

Verfahren zur Vulkanisierung von Kautschuk oder Latex durch Zusatz einer Mischung M, enthaltend eine Komponente a) aus

10 a1) 20 bis 96 Gew.-% Schwefel,

a2) 4 bis 80 Gew.-% eines Komplexbildners

und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe b)

15

zu Kautschuk oder Latex und anschließender Durchführung der Vulkanisierung, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße der Primärteilchen der Komponente a) im Bereich von 0,05 bis 20  $\mu\text{m}$  liegt.

20

25

30

35

40

45